

УДК 547.022+691.542

Павел Иванович ЮХНЕВСКИЙ,
кандидат химических наук,
доцент кафедры "Технология бетона
и строительные материалы" Белорусского
национального технического университета

**Владимир Михайлович
ЗЕЛЕНКОВСКИЙ,**
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
Института физико-органической химии
НАН Беларуси

Владимир Сергеевич СОЛДАТОВ,
академик НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор
Института физико-органической химии
НАН Беларуси

ОБ ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЙ РОЛИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП И ВИДА СВЯЗЕЙ В СТРУКТУРЕ МОЛЕКУЛЫ ХИМИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ-ПЛАСТИФИКАТОРА

ON IMPORTANCE OF FUNCTIONAL GROUPS AND TYPE
OF BOND IN THE MOLECULAR STRUCTURE
OF THE CHEMICAL ADDITIVE-PLASTICIZER

Проведены квантово-химические расчеты с помощью программы MOPAC-2009 структурных, энергетических и электронных характеристик молекул химических добавок-пластификаторов с различными функциональными группами и энергии образования комплексов с гидратированным трехкальциевым силикатом.

Quantum chemical calculations of the structural, energetic and electronic characteristics of the molecules of chemical additives-plasticizers with various functional groups and energy of formation of complexes with hydrated tricalcium silicate were performed using the MOPAC-2009 program.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема выявления взаимосвязи между строением (структурой) органического соединения и проявляемыми им свойствами, например, между электронным строением и пластифицирующей способностью, строением и сорбцией к минералам цементного клинкера, степенью замедления твердения и т. д. является актуальной задачей практической органической химии добавок-пластификаторов для цементного бетона, так как ее решение для отдельных классов или групп соединений повышает эффективность эксперимента по созданию новых пластификаторов с заданными свойствами.

Как показано в работах [1–4], эффективность влияния органических соединений на свойства цементных композиций определяется природой активных групп. Пластифицирующий эффект при введении в минеральные вяжущие органических соединений нужно ожидать при сочетании следующих факторов: наличия большого углеводородного радикала и функциональных групп, способных реагировать с минералами вяжущего или продуктами его гидратации. Функциональные группы в свою очередь могут обладать электронодонорными (анионы или молекулы, содержащие атомы с неподеленными электронными парами: $\text{HO}-$, $\text{RO}-$, $\text{Cl}-$, $\text{RCOO}-$, $\text{CN}-$, $\text{R}-$, NH_2- , H_2O , NH_3- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др.) или электроноакцепторными (катионы: H^+ , Cl^+ , NO_2^+ , SO_3H^+ , R^+ , $\text{R}-\text{C}=\text{O}$). Соответственно заместители первой группы способны отдавать электронную пару для образования новой связи, а второй группы — используют чужую пару электронов и создают донорно-акцепторные комплексы с минералами цемента и продуктами его гидратации. При этом однозарядные ионогенные группы оказывают меньшее влияние на пластификацию и твердение по сравнению с многозарядными группами.

Влияние функциональной группы на твердение цементного геля усиливается, если в пара-положении к одной группе находится другая полярная группа, а также с увеличением гибкости основной цепи молекулы добавки-пластификатора. Наличие двойных связей, бензольного или нафталинового кольца повышает жест-

кость структуры молекулы и уменьшает ее отрицательное влияние на структурообразование цементного геля.

Поэтому изменением вида и количества функциональных групп в молекуле добавки (при смешивании нескольких компонентов или специальной обработкой) изменяют энергию взаимодействия добавок с гидратированными частицами цемента и, соответственно, особенности влияния ее на свойства цементных композиций. Такой подход успешно реализован при химической модификации лигносульфонатов [5], что позволило приблизить их по эксплуатационным характеристикам к суперпластификатору С-3, а также при разработке гиперпластификаторов [6], основой которых явились сополимеры производных акриловых кислот с различными функциональными группами в своем составе.

В статье показано определение структурных и энергетических характеристик добавок-пластификаторов в зависимости от вида функциональной группы, а также приведены расчеты энергии образования комплекса с гидросиликатом кальция.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

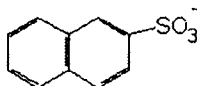

Авторами статьи проведены квантово-химические расчеты структурных, энергетических и электронных характеристик молекул химических добавок-пластификаторов с различными функциональными группами и энергии образования комплексов с гидратированным трехкальциевым силикатом. Расчеты выполнены с помощью программы MOPAC-2009 с использованием полупериодического Гамильтониана PM6 [7, 8]. Энергию образования комплекса определяли по разности между теплотой образования комплекса АВ и теплотой образования простых веществ А и В по формулам:

$$A + B = AB + Q, \quad (1)$$

$$\Delta H_f = H_{fAB} - (H_{fA} + H_{fB}). \quad (2)$$

Результаты расчетов приведены в таблице 1. Добавки содержат ионогенные и неионогенные группы. Поскольку полупериодические приближения не в полной

Таблица 1. Расчетные параметры функциональных групп химических добавок

№ п/п	Структурная формула функциональной группы	Продукт, обуславливающий пластификацию	Добавка для бетона	Ионизационный потенциал молекулы добавки над чертой, комплекса — под чертой, eV	Энергия образования комплекса с C_3S , кДж/моль
1	$H-OH$	Вода	—	11,9/3,6	54,52
2	$R-OH$	Спиртовые группы	ЛСТ, УПБ	10,5/3,5	54,18
3	$Ph-OH$	Фенольные	То же	9,1/3,6	50,19
4	$Ph-O^-$	Фенолят-анионы	Сульфонаты фенолоформальдегидной смолы	7,3/3,8	460,95
5	$R-CH_2-SO_3^-$	Алкилсульфонаты	ЛСТ	9,9/3,1	416,20
6	$R-Ar-SO_3^-$	Алкиларилсульфонаты	М-1	9,5/3,0	407,16
7	$Ar-NH_2$	Ароматические аминогруппы	УПБ	8,2/3,6	38,46
8		Алкилнафталинсульфонаты	С-3, С-4, СМФ	8,9/3,1	414,86
9	$R-CH=NO_2^-$	Щелочные соли нитроновой кислоты	ПО-1	7,9/2,9	474,73
10	$R-CH_2-ONO$	Нитроэфиры	ПО-1	10,0/4,0	250,9
11	$R-COO^-$	Карбоксилаты щелочных металлов	ПАЩ, КОЩ	9,6/3,8	527,85
12	$R-Ph-COO^-$	Арилкарбоксилаты	Карбоксилаты фенолоформальдегидной смолы, ВРП-1	8,9/3,3	462,72
13	$R-CH_2Cl$	Алкилхлориды	—	10,6/3,8	71,52
14		Алкилмеламинсульфонаты	10-03, 30-03	9,7/3,3	346,87
15	$CH_2OH-C(=NO_2^-)-CH_2Cl$	Нитронат эпихлоргидрина	—	8,3/3,8	579,57

мере описывают структуру гидратов ионов металлов, в модельной системе катионы (Na^+) непосредственно взаимодействуют с тоберморитом (с обратной стороны слоя). Энергия взаимодействия катиона с тоберморитом является постоянной для всех рассматриваемых вариантов взаимодействия добавок. В свою очередь величина энергии образования комплекса несколько завышена на разницу между энергиями взаимодействия гидратированного и негидратированного катиона с тоберморитом. Энергетический эффект отражает взаимодействие единичной молекулы добавки с поверхностью кристаллогидратов C_3S и характеризует прочность образуемого комплекса. Итоговая величина энергии взаимодействия зависит от степени заполнения адсорбционного слоя, степени дефектности поверхности кристалла и других факторов.

Энергия химической связи равна работе, которую необходимо затратить, чтобы разделить молекулу на две части (атомы, группы атомов) и удалить их друг от друга на бесконечное расстояние. В зависимости от частиц, образующих химическую связь, характера взаимодействия между ними (вида связи), кратности связи (одинарные, двойные и тройные связи) энергия связи составляет: для ковалентной связи — от 100 до 1000 кДж/моль, для ионной связи — от 100 до 20 000 кДж/моль, для водородных связей — 10–50 кДж/моль, для Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий — 0,1–1,0 кДж/моль [9]. Связь считается прочной, или сильной, если ее энергия превышает 500 кДж/моль, слабой — если ее энергия менее 100 кДж/моль. Если

при взаимодействии атомов выделяется энергия менее 15 кДж/моль, то считается, что химическая связь не образуется, а имеет место межмолекулярное взаимодействие. Таким образом, энергия химической связи — важная характеристика, определяющая реакционную способность вещества. Применительно к взаимодействию химических добавок с гидратами минералов цемента она характеризует устойчивость образующихся комплексов, конкурентоспособность химических добавок к взаимодействию по сравнению с молекулами воды.

Как видно из таблицы 1, энергии взаимодействия функциональных групп химических добавок с гидратированным C_3S значительно различаются: от 38 до 527 кДж/моль. Наименьшей энергией связи обладают аминогруппы — 38,46 кДж/моль, что гораздо меньше, чем у молекул воды — 54,52 кДж/моль. Сравнимой энергией связи с молекулами воды обладают фенольные (50,19 кДж/моль) и спиртовые OH -группы — 54,18 кДж/моль. Расчеты показывают, а опыты подтверждают, что добавки, содержащие такие группы (например, упаренная последрожевая барда), обладают слабым пластифицирующим действием на цементный гель. Наибольшую энергию связи имеют карбоксильные группы — 527,85 кДж/моль, немного меньшую — нитрогруппы — 474,73 кДж/моль и сульфогруппы — 416,20 кДж/моль. С увеличением энергии связи молекулы добавки-пластификатора более конкурентоспособны по сравнению с водой, адсорбируются на гидролизованной поверхности цементных частиц и часть воды выталкивают с ее поверхности, что способствует пластификации.

Таблица 2. Критерии оценки добавок-пластификаторов

Группа эффективности		Критерии оценки		
По СТБ 1112 [12]	По ГОСТ 24211-2008	Энергия образования комплекса ΔH_f , кДж/моль	Дипольный момент молекулы D	Концентрационная активность K_a
I	I	Более 400	Более 4,0	Не более 15
II	II	200–350	2,5–4,0	15–30
III–IV		Менее 100	Менее 2,2	Более 30

Следует отметить, что химическая природа остатка, связанного с функциональной группой, незначительно влияет на энергию образования комплекса. Например, для сульфогруппы энергия связи составляет в алкиларил-сульфонатах 407,16 кДж/моль, а в алкилнафталинсульфонатах 414,86 кДж/моль. Природа остатка с функциональной группой и конформационная структура молекулы добавки определяют характер образования адсорбционных слоев и, соответственно, степень замедления гидратации цементного вяжущего. Молекулы нитроната эпихлоргидрина обладают большой энергией комплексообразования (579,57 кДж/моль, содержат три функциональные группы) и, как следствие, при введении в сравнимых количествах существенно замедляют твердение цементного геля.

Таким образом, способ изменения вида и количества функциональных групп добавки, конформации молекулы, длины привитых цепей позволяет управлять пластифицирующей способностью добавки, изменять стойкость получаемых комплексов и успешно применяется в процессе модификации существующих известных добавок [5] и при разработке новых [1, 6, 10].

Как было показано ранее [3], в зависимости от вида и количества функциональных групп в молекуле добавки, ее молекулярной массы, наличия привитых боковых цепей в процессе пластификации цементной композиции может преобладать электростатический эффект за счет выталкивания молекул воды из адсорбционного слоя в диффузный (обычные пластификаторы и суперпластификаторы) или стерический эффект действия добавки в диффузном слое (суперпластификаторы и гиперпластификаторы). Степень влияния добавок на протекание реакций гидратации определяется особенностями строения органоминеральной адсорбционной пленки, обусловленными различным пространственным расположением макромолекул в адсорбционной пленке (определяется конформационной структурой молекулы), видом и положением функциональных групп и различиями в энергии связи их с гидратированными частицами цемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика, 2-е изд. / В. Г. Батраков. — М.: Стройиздат, 1998. — 768 с.
- Рахимбаев, Ш. М. Исследование закономерностей влияния состава вяжущих и добавок на основные свойства тампонажных материалов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Ш. М. Рахимбаев. — Ташкент, 1974. — 44 с.
- Юхневский, П. И. О механизме пластификации цементных композиций / П. И. Юхневский // Строительная наука и техника. — 2010. — № 1–2. — С. 64–69.
- Калашников, В. И. Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / В. И. Калашников. — Воронеж, 1996. — 89 с.
- Юсупов, Р. К. Исследование путей повышения эффективности химических добавок на основе лигносульфонатов / Р. К. Юсупов, В. Г. Карпис, В. Л. Гольдштейн: Новые разработки в области усовершенствования производства железобетонных, бетонных и других строительных конструкций на предприятиях Главмоспромстройматериалов. — М., 1985. — С. 48–56.
- Фаликман, В. Р. Новое поколение суперпластификаторов / В. Р. Фаликман, А. Я. Вайнер, Н. Ф. Башлыков // Бетон и железобетон. — 2000. — № 5. — С. 5–7.
- Stewart, J. J. P. Morpac: a semiempirical molecular orbital program / J. J. P. Stewart // J. Comput. — Aided Mol. Des. — 1990. — V. 4, № 1. — P. 1–105.
- Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements / J. J. P. Stewart // J. Mol. Mod. — V. 13. — P. 1173–1213.
- Артемченко, А. И. Органическая химия / А. И. Артемченко. — М.: Высшая школа, 2002. — 559 с.
- Мартынович, С. И. Физико-химические предпосылки совершенствования известных и разработки новых пластифицирующих добавок для цементно-водных дисперсных композиций / С. И. Мартынович, П. И. Юхневский, Н. Л. Полейко: матер. конф. "Полимеры и цементы в строительстве", т. 2. — Тюмень, 1990. — С. 216–220.
- Юхневский, П. И. О корреляционной связи водоредуцирующей эффективности с величиной дипольного момента химической добавки-пластификатора / П. И. Юхневский, В. М. Зеленковский, В. С. Солдатов // Технология бетонов. — 2010. — № 9–10. — С. 28, 29.
- Добавки для бетонов. Общие технические условия: СТБ 1112-98. — Введ. 01.01.1999.

Статья поступила в редакцию 08.04.2011.

С учетом ранее проведенных исследований по величине дипольного момента добавок-пластификаторов и его взаимосвязи с величиной водоредуцирующей способности [11], предлагается система (таблица 2) критериальной оценки эффективности добавок-пластификаторов по следующим показателям:

- энергия образования комплексов ΔH_f , кДж/моль;
- дипольный момент молекулы D ;
- концентрационная активность добавки K_a , определяемая по формуле

$$K_a = \frac{\Delta \Pi_{\min}}{D_{\min}} - \frac{\Delta \Pi_{\max}}{D_{\max}}, \quad (3)$$

где $\Delta \Pi_{\min}$, $\Delta \Pi_{\max}$ — соответственно увеличение подвижности смеси (см) от исходной при минимальном D_{\min} и максимальном D_{\max} количестве добавки (%).

Концентрационная активность добавки K_a характеризуется тангенсом угла наклона кривой изменения подвижности смеси с увеличением количества добавки.

Как видно из таблицы 2, добавки III–IV групп, или слабопластифицирующие, обладают энергией образования комплексов и дипольным моментом, сравнимыми с молекулами воды, и характеризуются наибольшим значением концентрационной активности K_a .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка пластифицирующих добавок не самоцель, а возможность решения конкретных задач технологии бетонов: повышение подвижности смесей, морозо- и коррозионной стойкости; получение самоуплотняющихся, высокопрочных и быстротвердеющих бетонов и т. д. Поэтому установление взаимосвязи между структурой добавок и их свойствами позволяет вести целенаправленный поиск новых добавок, расширять их номенклатуру применительно к задачам технологии бетонов.